




MULTICOLOR RECORDING MEDIUM

Patent number: JP59089192
Publication date: 1984-05-23
Inventor: ISHIDA KATSUHIKO; others: 02
Applicant: KANZAKI SEISHI KK
Classification:
- international: B41M5/18
- european:
Application number: JP19820199424 19821113
Priority number(s):

Also published as:

 US4529992 (A1)
 FR2536014 (A1)
 DE3340945 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP59089192

PURPOSE:To provide a multicolor recording medium free from unrequired coloring of a recording layer and free from mixing of different color tones with each other, wherein a multicolor image is formed by intermediately providing substances which respectively absorb a plurality of infrared lights having different wavelengths.

CONSTITUTION:A plurality of color forming systems capable of forming different colors are constituted by a method wherein a substance exhibiting absorbency to recording infrared laser beam wavelengths in a range of 0.8-20μm but not exhibiting absorbency to other wavelengths (e.g., lead silicate) is incorporated into a recording layer consisting of, for example, a combination of a basic dye [for example, 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide] and an acidic substance (for example, 4,4'-isopropylidenediphenol). By laminating the resultant material as a recording layer, the objective multicolor recording medium is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭59-89192

(43) 公開日 昭和59年(1984)5月23日

(51) Int. Cl.⁵
B 4 1 M 5/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/18

審査請求 有

(全7頁)

(21) 出願番号 特願昭57-199424

(22) 出願日 昭和57年(1982)11月13日

(71) 出願人 999999999

神崎製紙株式会社

東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

(72) 発明者 石田 勝彦

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙

株式会社神崎工場内

(72) 発明者 沖本 智行

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙

株式会社神崎工場内

(72) 発明者 岡本 東作

兵庫県尼崎市常光寺元町1の11 神崎製紙

株式会社神崎工場内

(74) 代理人 蓮見 勝

(54) 【発明の名称】 多色記録体

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

T1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色さしめるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

【発明の詳細な説明】

本発明は赤外線エネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に関し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と該発色剤と接触して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱によって両物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱素子を有する記号ヘッド（サーマルヘッド）を記録層上で密着走査して記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあつてはヘッドの摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層とが接触する所でのスティッキングトラブル等が発生しやすい。

更に、記録速度がサーマルヘッドの放熱時間に依存するため高速記録が困難で、また熱拡散による発色像の解像度にも限界がある。このようなサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギーの高い光を走査させることによって非接触で記録する技術が種々提案されている。一方、記録体についても多色記録が可能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なるように組み合わされた複数の発色剤と呈色剤とを混合層または積層として形成した多色感熱記録体が検討されている。

しかし、このような発色温度の差を利用した多色記録を行う記録体においては、サーマルヘッド或はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高温発色部を発色させる際に必然的に低温発色部をも発色してしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調差を有する記録像が得られないという欠点がある。

かかる現状に鑑み本発明等は、記録体の不要な着色がなく、しかもそれぞれの色調が互いに混り合うことのない多色記録体を得べく特に波長領域が0.8～20μmにある赤外線レーザー光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた中広い研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色

発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体である。

本発明においては、一連の如く波長領域が0.8～20μmにある複数の記録用赤外線レーザービーム波長のうちある波長に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質（以下、単に赤外光吸収物質と称する）を、それぞれの記録層中に含ましめたところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としてシリコン、波長領域0.13～20μmの範囲内に比較的強い吸収をもつ、かつその吸収波長が記録に用いられる赤外線レーザービームの波長と対応するものであればよい（複合物、有機シリコン化合物いずれであつてもよい）。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、7-スズなどの金属水酸化物；桶石族、柘榴石族、輝石族、閃石族、雲母族、長石族、シリカ鉱物族、粘土鉱物などの珪酸塩鉱物；珪酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸バリウムなどの珪酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四酸化三ケイ素、窒化ホウ素などの窒化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の熱間化合物、およびトリフェニルメスフェイト、2-エチルヘキシルシフェニルメスフェイト、フルフリルアセテート、ビス（1-チオール-2-フェル-1-）ニソケル-1-ラブリルアンモニウム、ビス（1-チオール-2-ナツトレートブリルアンモニウム、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカーボシアニニア・イオダイ-1,1'-ジエチル-6,6'-ジクロロ-1,2-イ-4,4'-キノリカーボシアニニアイオダー-1"等の有機化合物。

9お、かかる赤外光吸収物質と、後述する発色剤とは呈色剤を兼ねる物質であつてもよい。

これらの赤外光吸収物質のうちでも、臭化カリウム12M%濃度において、使用するレーザービームの波長に対する吸収係数が102/Cm以上の物質は、記録感度の向上に効果が優れるため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に15μm以下で用いられるため、ロール加工時に粉砕機、ミル等により粉砕される。

3) 粉砕機など適当な粉砕機により粉砕され、さらに必要に応じてナンドグラインダー等により微粉砕処理が施される。なお、微粉体の粒子径が小さい程度感度改良効果に優れているため、一般に10μm以下

3

下、より好ましくは $5\mu\text{m}^2$ 以下まで) 碎して用いるのが望ましい。これらの吸収物ダクの使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるため電標には決められないが、一般に記t Y層全固形分に刻して3重量%以下使用される。

しかしあまり多量に使用すると発色濃度の低[°を来す恐れがあるため、好まし、くは3-10%以下使用される。最も好ましくは10-80市量%の範囲内で10%以下使用される。

なお、各記t Y間の呈色がより電層鮮明に区別されるように、添加する赤外光吸収物質間で記録に利用される吸収ピークの波長がそれぞれ0.2μm以下、pH1以下でいる物質を組合・用いるのが望ましい。

本発明において用いられる発色系については特に限定されるものではなく、熱によって発色剤と呈色剤の両者が接触して呈色反応を起すような組合・用いられ、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし有機の酸性物質との組合せ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組合・用いなどが例示される。また、ジアゾニウム化合物、カプラー及び塩基性物質を組合せた感熱記録体などの熱によって顕色像(記t P像)を得るものにした各種の感熱記録体のはかさらには、例えば赤外光吸収物質から生じたラジカルによって発色体が発色するような実質的には1%以下変化を伴わない記録体への適用も可能であり、本発明はこれらの記録体をも包含するものである。

しかし、本発明で用いられる特定の赤外光吸収物質は各種の組合・用いられ、特にJ M基1ノ1。染料1と酸性物質との組合・用いには記録感度の向上効果のみならず、使用前に記録層が不要に発色してしまういわゆるカブリ現象の改良効果においても優れ、こ特I T [を發揮するため、とりわL Jががる組合せが好ましく用いられる。

無色ないし淡色の塩基性染料1として、P 1種のもの公知であり、例えば下記が例示される。

3. 3-ビス(p-ジェチルアミノ、ア、ニル)-6-シメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(p=ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p=ジメチルアミノ)フェニル)-3-(1, 2-ジノチル・イン)ニル-3-イル)ソクリル、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルバイン1-ニル-3-イル)ソクリル、3. 3-ビス(1, 2-ジメチルイン1-ニル-3-イル)-5-ジメチルアミノフェニル-13, 3-ビス(1, 2-ジメチルイン1-ニル-3-イル)-6-ジメチルアミノソタリト、3. 3-ビス((1-ジメチルカルバゾール-3-イル)-6-シメチルアミノソタリル-13, 3-ビス(2-フェニルイン1-ニル-3-イル)-6-シメチルアミノフタリド

4

、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-3-ニル)-6-ジメチルアミノフェニル等のトリアリルメタン系染料、4. 4. 4'-ヒスジメチルアミノヘンズヒドリルヘンジルエーテル、N-ヘフェニル-ロイコオラミン、N-2, 4, 5-リクロロフェニルロイコオラミン等のジソニルメタン系染料1'-1, -ニゾイルロイコニチレンブルー、p-ニI・ロベンゾイルI:Iイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチル-スピロジナフトピラ

ン
ビに1-ジナフトピラン、3-フェニル-スピロジナフトピラン

トピラン、3-メチル-ナフト(6'-メトキシベンゾ)スピ1, ロピラン、3-ピ1:Jビルスピ1, 1-ジベンゾピラン等のスピロ系染料、i:J-クミン-13-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニ11, 1-アニリノ)ラクタム、ローダミン(0-リIフロアニリノ)ラクタム等のラクタム系染料、1, 3-ジノチルアミノ-1-7トキンフルメラン、3-ジェチルアミノ-6-メ1-キシフルオラン、3-ジェチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジェチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-シ上デルアミノ-G-メチル-7-リ1月フルオラン、3-ジェチルアミノ-6, 7-シメチルフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジェチルアミノ-7-N-アセチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジェチルアミノ-1-N-メチルアミノフルオラン、3-ジェチルアミノ-1-ジヘンジルアミノフルメラン、3-ジェチルアミノ-7-N-メチル-N-ヘンシルアミノフルオラン、3-シエチルアミノ-7-N-リ1Jに1j-チル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジニ

【ニチルアミノ-t-[q-ジェチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フェニルアミノソJレオラン、3-(N-エナル-fン1)1ハfジノ)-6-メチル-7-(p1-ニル・イジノ)ソルオラン、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジェチルアミノ-7-(2-カルボメトキシソニルアミノ)フルオラン、3-(11-シクロヘキシル-11-メチルアミノ)-6-メチル-7-フ71.ニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジェチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジェチルアミノ-7-(0-リ嘗)1コフエニルアミノ)フルオラン、3-ジブチル-rミ、)7-(o-クロロフェニルアミノ)フルメラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-1)-ブチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料1等。

j & 1 基性無性無色染料触して呈色する無機ないし有機

の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

活性自-1-1 酸性白土、アクバルジャイ1-、ベントナイ1-、コロ・f ダルシリカ、珪酸アルミニウムなどの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert'-オクチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-5-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2tert-ブチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、ハイドロキノン、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、ノボラック型フェノール(61脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、1リフ腎」ル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒト+キシ安息香酸、3-シフIIヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソブ1、!ビルザリゲル酸、3-tert-ブチルザリゲル酸、3-ヘンジルリ'リゲル酸、3-C α -メチル-ンジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α ~ツメルヘンシル)-v'サリチル酸3, 5-ジ-tert-ブチル刀'リチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルヘンジル)サリチル酸、3, 5-';- α -メチルベンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの名酒金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記tP 1M中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例えば塩基性無色染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~10重M部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分り1&媒体とし、ボールミル、ア1~う・イター1男ンドグラインダー等の攪拌、粉碎機により発色剤と呈色剤とを一緒に又は別々に分11(シ、塗液として調製されるが、本発明における特定の赤外光吸収物質の粉体はこれら・の'zk HM、]一程で同時に分1tMさせてもよく、あるいは分Hk t&の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、3m常ハ・イングーとしてデンプン#ヒ)・ロS1-シコニチルむルIIース、メチルセル1」ース、カルボキシメチルセルロース、ピラヂ

ン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、スチレン・無水マレイン酸共重合体用、メチレン・アクリル酸共重合体用、スチレン・ブタジェン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%用いられる。さらGこ、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例えば、ジオクチルスルツメコハク酸トリウム、ドテシルベンゼンスルソオン酸すI・リウム、ラウリルアルコール硫酸:1ーステル・す1リウム塩、脂Uj酸金属用本どの5目1し剤、ヘンシフエノン系、トリアゾール系などの紫り1線吸収剤、その他消泡剤、螢光染料'1、着色染料'1などが挙げられる。

また、適宜ステアリン酸'rミ1-、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸"1ミド、抹香オレイン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミI'等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリエチレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による呈色反応を利用するケースに9いて説明するが、勿論これらに限定されるもので(Jない。

二色発色感熱記録体を調製する場合には、第1記録剤として波長 λ_1 のレーザー光は吸収*]るが波 λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記t1JFとして波長 λ_2 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体]二に設けらるごとによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ_3 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 および λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含ませた記録層をさらに設ければよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ_J のレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録jをの数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱記n体を調製することが可能となる。

J二部の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に1顎定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要と'Jるばかり-(t<、鮮明な色調差を有する記録像が1!7られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは50℃以下、より打=: : L <はI (1℃以下となるように構成するのが望ましい。また、各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層をft' [すると、色

の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光はど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層はど1層になるように構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、とりわり色混りのない鮮明な色調差をもった記ネを像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断f j) 清の相別として(J L外伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に列する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化澱粉、アラ

ビアゴム、セラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリヒニルアルコール、ポリエチレンエマルジ目ン、スチレン-ブタジェン共重合体ラテンクス等が挙げられ、これらを(I用することもできる。なお、断熱層は一般に1~10μ■1程度、好ましくは1~5μTnの厚さに形成されるのが望ましい。

さらに、下層部の記録濃度低下を防止するために記録層の最「二部に乱反射防止層を設けることもできる。かかる乱反射防1に層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層として用いられる祠料と同一であつてもよく、一般には1~5 p mの厚さで形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、t M l 来から衆知慣用の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗液を支持体に塗布する方法ではエア-ナ-イフコーター、プレート「-ター等適当な塗布装置が用いられる。また塗液の塗布J i l についても特に限定されるものではなく、一般に一記録層につき乾燥重量で2乃至12 g/I t 「、好ましくは3乃至L o g / l r i の範囲で

四節され、全記録層で6乃至28 g / n f の範囲となるように8 l l J 節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一卿にし; 1前jホの如く発色系とその発色系を発色さ丑するための特定の赤外光吸収物質とを含有した記t H i Mを各々積石して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する単層ないしは複

10

20

30

40

50

られるものである。

なお、記録用光源としては、' /) J L長可変型炭酸カスレーザ-、一酸化炭素ガスレーザ-、YへG 1 / - 9 5 - 1 半導体レーリ5 - などの赤外レーザ-のうちから)「宜様シよの/J!!長をずjするレーザ-光を選択し、C使川用きる。

以下、本発明の効果をより一・開明U (l なものとするために、実施例および比較+W 1 1 を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%ば重量%を表わす。

実施例1

3. 3-ヒス(p-ジメチルアミノソエニル)-6-ジツヂルアミノフタリ110g、珪酸亜鉛わ)未50g、10%ポリビニルアル]1-ル水溶液30gおよび水を加えて固形分? r 1度25シロとした分散ン皮(八)、4. 4'- (ソソI I ビリデンジフェノール40g、10%ポリヒニルアルコール水/8液20gおよび水を加えて25%濃度とした分J t & l 夜(B)、および3- (N-エチル-p-ートルイジノ)-7-メチルフルオラン10 g、硫酸バリウムわ)未50g、10%ポリヒニルアル-1-ル水溶液30Bおよび水を加えて固形う' j d' (I l l 25%とし)こうJ t t k y & (C)を、それぞれ63目11ニボールミルで24時間処■1!シた。

処理後の舅1 i ' l 1 夜(Δ) l 0 0 (H、り) t l k ; l 麵(13)50g、およびスチレン・ブタジ-ン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%)10g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分子t l k 液(C)10(I g、分散液(B)50gおよびスチレン・ブタジェン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%>10gを加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ開裂した。

i q られた二種類の塗液を49 g / n f の-に質紙上に、青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液のハ!1に乾燥塗布県が各々6 g / - となるように塗布乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長i' I J 変型炭1' 4ガス1 / - ツ-の波長をI O、6 / I mに設定し、出力0、8W、記録紙面上のビ-ム径150 I l m、綿密度10 l i n e / m m、走査速度2 m / s e c の条件で記11にと、二ろ、発色濃度0.41(マク・・・ス淵度n1、赤フィルター使用)の青色発色像を得た。

次に波長可変型炭酸ガスレー9'-の波長を9.2 p r n に設定し、同一条件で記録したとごろ、発色調度(1,58(マクヘス濃度耐、青フィルター使用)の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなり、鮮明な色調差を有していノこ。

なお、第1図に珪酸亜鉛(a l および硫酸バリウム(1

))の赤外線吸収スペクトルの一部(波長8~12 μ m)を示したが、珪酸亜鉛(よ波長10.6 μ mに臭化カリ中1重量%濃度)に於ける吸収係数が2.0X10²/cmの吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2 μ mに同じく吸収係数が2.4X10²/cmの吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

49g/イの上質紙に実施例1と同様にして得た青光色感熱記録用塗液を(・λj)を布(jl)が(i t: /イとなるように塗布・乾燥した。次いで、その記録層に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布甲が28 /nr (膜1' i' :約2 /J I l l) トノ、1' ル、1、)に塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その1 l j i 熱層に実h (む例1、一(Pにし7て1 l また赤発色感熱記録用塗1 l vを乾j・へ・1塗I' i i l' i lが(: +? /富Y?となるように塗布・乾燥して、一色光色感! (シ記 t X aを調製しノこ。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、波長可変型炭酸ガスレーザ5-の出力をI、I Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の記録を行った。

その結果、発色濃度0.62(マクヘス濃度δ1、赤フィルター使用)の古色発色像および発色濃度0.80(マクヘス濃度d1、青フィルター使用)の赤色発色像を得た。得られた発色像G J 高エネルギー条イノi下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙(30の記 t RM上に、さらに10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布甲が]、5g/n? (膜厚的1、5 p r n)となるように塗布・乾3 : % L-r 乱反射防止層を形成した。

青ら1した二色発色感熱記 t 1紙を用い、実施例1と同トpの条f' 1で下層の青光色層を記録したところ、発色濃度が0.55と改善された発色像が j q られた。

実施例4

実施例1の/)散液(Δ) 4 ; Zにおいて、珪酸亜鉛()粉末の代りに超 i M (+粒子状タルク(商品名ミス1司コンペーパー)を用いた以外 t J 実施例1と同(娘にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記! P紙を用い、超微粒子状タルクの自する7! I! 長9.6 I t mの吸収および46[酸バリウムの有する波長9.2)月nの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった4色発色像および赤色発色像が i q られた。

実施例5

実施例1の分+1&液(A)において、3.3-ビス(50

p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフェニルの代りに3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノソルオランを、i トた分1 l k ' l l' 1 (C)において、C f N i t 酸ハ' リウムの代りにヒス(1-デオ-2-フェル-1-)ニソゲルーテ1ラプチルアンモニウムをそれぞれ使用した以外 l 1 l . % 施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙 t g l シをH g だ。

得ら、1 l . た二色発色感熱記録紙] l ; : 5 . 、用い、ビス(I千刊 2 ソエルニト)ニソゲルーテI・ラソチルアンT、-=-ウノ\の有する' t) J J - m 1. (l G p mの吸収を利用し、て、出力0.8WのYAGレーザで記 t l (記り7紙面上のヒーム経: I 50 l l I l l l。

綿V i H - 胃: I 0 l i n e / mm、走査速度: 2 m / 5 e c) したところ、!! ¥' r 明な赤色発色像が得られノこ。

次いで、珪酸亜鉛の有J' る波' j j y、 l 0.6、T/ mの吸収を利用して、出力0.8 Wの波長可変型炭酸ガスレーザで記録(記録4 l 5面上のビームf l : 150 /7 m、綿密度: 10 l i n e / mm、走査速度; 2 / s e e) l、たところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなく M Y 明な色調差を有していた。

【図面の簡単な説明】

第1図(1 l l およびf b l は、それぞれ珪酸亜鉛 t' n、t、および硫酸バリウムの赤外線吸収スー。° り l l の一"部(8~12 l ! ■)を表わ' 。

J 侍ツ') 由り1人 神嶋製紙;) ミ式会ン1第1図

(α) (b)
s o l (j a m) = j l P L (/ I J m) 1

1

1

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-89192

⑤ Int. Cl.²
B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号
6906-2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 多色記録体

① 特 願 昭57-199424

② 出 願 昭57(1982)11月13日

⑦ 発 明 者 石田勝彦
尼崎市常光寺元町1の11神崎製
紙株式会社神崎工場内⑧ 発 明 者 沖本智行
尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑥ 発 明 者 岡本東作
尼崎市常光寺元町1の11神崎製
紙株式会社神崎工場内④ 出 願 人 神崎製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目9番8
号

④ 代 理 人 弁理士 蓮見勝

明 細 書

1. 発明の名称 多色記録体

2. 特許請求の範囲

(1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色させるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は赤外光のエネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に關し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に關する。

従来、発色剤と該発色剤と接触して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱によって両物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱素子を有する記録ヘッド(サーマルヘッド)を記録面上で密着走査させて記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあってはヘッドの摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層とが粘着する所謂スティッキングトラブル等が発生しやすい。更に、記録速度がサーマルヘッドの放熱時間に依存するため高速記録が難しく、また熱拡散による発色像の解像度にも限界がある。従ってこのようなサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギー密度の高い光を走査させることによって非接触で記録する技術が種々提案されている。

一方、記録体についても多色記録が可能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なるように組み合わせられた複数の発色剤と呈色剤

特開昭59-89192(2)

とを混合層または積層として形成した多色発色記録体が検討されている。

しかし、このような発色温度の差を利用して多色記録を行う記録体においては、サーマルヘッド或はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高温発色部を発色させる際に必然的に低温発色部をも発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調差を有する記録像が得られないという懸点がある。

かかる現状に鑑み本発明者等は、記録層の不要な着色がなく、しかもそれぞれの色調が互いに混り合うことのない多色記録体を得るべく特に波長領域が $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ にある赤外レーザー光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた幅広い研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波

長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の存在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体である。

本発明においては、上述の如く波長領域が $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ にある複数の記録用赤外レーザービーム波長のうちある波長に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質（以下、単に赤外光吸収物質と称する）を、それぞれの記録層中に含ませたところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としては波長領域 $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内に比較的強い吸収を持ち、かつその吸収波長が記録に用いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば無機化合物、有機化合物いずれであってもよい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物；硫酸石炭、硝酸石炭、燐石炭、肉豆蔻石炭、雲

母族、長石族、シリカ鉱物族、粘土鉱物などの珪酸塩鉱物；硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四重化三ケイ素、重化ホウ素などの重化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の無機化合物、およびトリフェニルフォスフェイト、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェイト、フルフリルアセテート、ビス（1-チオ-2-フェノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、ビス（1-チオ-2-ナフトレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、1, 1'-ジエチル-4, 4'-キノカーボシアニンアイオダイド、1, 1'-ジエチル-6, 6'-ジクロロ-4, 4'-キノトリカーボシアニンアイオダイド等の有機化合物。

なお、かかる赤外光吸収物質は、後述する発色剤

または呈色剤を兼ねる物質であってもよい。

これらの赤外光吸収物質のうちでも、臭化カリウム1重量%濃度において、使用するレーザービームの波長に対する吸収係数が $10^4 / \text{cm}$ 以上の物質は、記録感度の向上効果が優れるため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に粉体で使用されるため、ロール粉砕機、衝撃粉砕機など適当な粉砕機により粉砕され、さらに必要に応じてサンドグライNDERなどによる微粉砕処理が施される。なお、粉体の粒子径が小さい程度感度改良効果に優れているため、一般に 10μ 以下、より好ましくは 5μ 以下まで粉砕して用いるのが望ましい。これらの吸収物質の使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるため一概には決められないが、一般に記録層全面分に対して3重量%以上使用される。

しかしあまり多量に使用すると発色濃度の低下を来す恐れがあるため、好ましくは3~90重量%、最も好ましくは10~80重量%の範囲内で調節

特開昭59-89192 (3)

される。

なお、各記録層間の呈色がより一層鮮明に区別されるように、添加する赤外光吸収物質間で記録に利用される吸収ピークの波長がそれぞれ0.2μm以上離れている物質を組み合せるのが望ましい。

本発明において用いられる発色系については特に限定されるものではなく、熱によって発色剤と呈色剤の両者が接触して呈色反応を起すような組合せならいずれも使用可能であり、例えば無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし有機の酸性物質との組合せ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組合せなどが例示される。また、ジアゾニウム化合物、カブラー及び塩基性物質を組合せた感熱記録体などの熱によって顯色像（記録像）を得るようにした各種の感熱記録体のほかさらには、例えば赤外光吸収物質から生じたラジカルによって発色体が発色するような実質的には熱変化を伴わない記録体への適用も可能であり、本発明はこれらの記録体をも包含するものである。

しかし、本発明で用いられる特定の赤外光吸収物質は各値の組合せのうちでも特に塩基性染料と酸性物質との組合せに適用した場合には記録感度の向上効果のみならず、使用前に記録層が不要に発色してしまういわゆるカブリ現象の改良効果においても優れた特徴を発揮するため、とりわけかかる組合せが好ましく用いられる。

無色ないし淡色の塩基性染料としては各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

3. 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3. 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(9-エチル

カルバゾール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリルメタン系染料、4, 4'-bis-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチル-スビロ-ジナフトピラン、3-エチル-スビロ-ジナフトピラン、3-フェニル-スビロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スビロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト(6'-メトキシベンゾ)スビロピラン、3-プロピル-スビロ-ジベンゾピラン等のスビロ系染料、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクトム、ローダミン(o-クロロア

ニリノ)ラクトム等のラクトム系染料、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-アセチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチル-N-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-クロロエチル-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-ジエチルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フ

特開昭59-89192(4)

ルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-カルボメトキシフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料等。

塩基性無色染料と接触して着色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

活性白土、酸性白土、アタパルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウムな

どの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、ヒドロキノン、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α -メチルベン

ジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記録中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例えば塩基性無色染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~10重量部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一液に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドグライNDER等の攪拌、粉砕機により発色

剤と呈色剤とを一緒に又は別々に分散し、塗液として調製されるが、本発明における特定の紫外光吸収物質の粉体はこれらの分散工程で同時に分散させてもよく、あるいは分散後の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、通常バインダーとしてデンブレン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%用いられる。さらに、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例えば、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドテシルベンゼンスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系などの紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料など

が挙げられる。

また、適宜ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、抹香オレイン酸アミド、ナシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリエチレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による呈色反応を利用するケースについて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

二色発色感熱記録体を調製する場合には、第1記録層として波長 λ_1 のレーザー光は吸収するが波長 λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記録層として波長 λ_2 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色

特開昭59-89192(5)

する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体上に設けることによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ_3 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 および λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含ませた記録層をさらに設ければよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ_3 のレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録層の数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱記録体を調製することが可能となる。

上記の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に限定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要とするばかりでなく、鮮明な色調差を有する記録像が得られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは50℃以下、より好ましくは10℃以下となるように構成するのが望ましい。また、

各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層を積層すると、色の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光ほど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層ほど上層になるように構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、とりわけ色流りのない鮮明な色調差をもった記録像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断熱層の材料としては熱伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に対する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンエマルジョン、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス等が挙げられ、これらを併用することもできる。なお、断熱層は一般に1~10 μ m程度、好ましくは1~5 μ mの厚さに形成されるのが望ましい。

さらに、下層部の記録濃度低下を防止するために記録層の最上部に乱反射防止層を設けることもできる。かかる乱反射防止層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層として用いられる材料と同一であってもよく、一般には1~5 μ mの厚さで形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から衆知慣用の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗液を支持体に塗布する方法ではエアナイフコーター、ブレードコーター等適当な塗布装置が用いられる。また塗液の塗布量についても特に限定されるものではなく、一般に一記録層につき乾燥量で2乃至12g/m²、好ましくは3乃至10g/m²の範囲で調節され、全記録層で6乃至28g/m²の範囲となるように調節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一般には前述の

如く発色系とその発色系を発色させるための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積層して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する単層ないしは複数層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる。この場合記録に際しては複数の異なる波長を有する赤外レーザー光をそのパターンに対応させて走査することにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして、本発明により得られる多色記録媒体では記録層の不要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が極めて高感度で得られるものである。

なお、記録用光源としては、波長可変型炭酸ガスレーザー、一酸化炭素ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザーなどの赤外レーザーのうちから適宜複数の波長を有するレーザー光を選択して使用できる。

エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%）10g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分散液（C）100g、分散液（B）50gおよびスチレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス（固形分濃度50%）10gを加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ調製した。

得られた二種類の塗液を4g/mlの上質紙上に、青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液の順に乾燥塗布量が各々6g/mlとなるように塗布乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を1.06μmに設定し、出力0.8W、記録紙面上のビーム径150μm、線密度10line/mm、走査速度2m/secの条件で記録したところ、発色濃度0.41（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像を得た。次に波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を9.2μmに設定し、同一条件で記録したところ、発色濃度0.58（マクベス濃度計、青フィルター使用）

特開昭59-89192(6)

以下、本発明の効果をより一層明確なものとするために、実施例および比較例を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%は重量%を表わす。

実施例1

3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド10g、珪酸亜鉛粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液（A）、4,4'-イソプロピリデンジフェノール40g、10%ポリビニルアルコール水溶液20gおよび水を加えて25%濃度とした分散液（B）、および3-（N-エチル-p-トルイジノ）-7-メチルフルオラン10g、硫酸バリウム粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液（C）を、それぞれ磁性ボールミルで24時間処理した。

処理後の分散液（A）100g、分散液（B）50g、およびスチレン・ブタジエン・アクリル酸

の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなく、鮮明な色調差を有していた。

なお、第1図に珪酸亜鉛(a)および硫酸バリウム(b)の赤外線吸収スペクトルの一部（波長8~12μm）を示したが、珪酸亜鉛は波長1.06μmに臭化カリウム1重量%濃度における吸収係数が 2.0×10^2 /cmの吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2μmに同じく吸収係数が 2.4×10^2 /cmの吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

49g/mlの上質紙上に実施例1と同様にして得た青発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/mlとなるように塗布・乾燥した。次いで、その記録層上に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が2g/ml（膜厚約2μm）となるように塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その断熱層上に実施例1と同様にして得た赤発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/mlとなるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙

を調製した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、波長可変型炭酸ガスレーザーの出力を1.1 Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の記録を行った。

その結果、発色濃度0.62（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像および発色濃度0.80（マクベス濃度計、青フィルター使用）の赤色発色像を得た。得られた発色像は高エネルギー条件下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙の記録面上に、さらに10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布層が1.5 g/m²（膜厚約1.5 μm）となるように塗布・乾燥して乱反射防止層を形成した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、実施例1と同様の条件で下層の青発色層を記録したところ、発色濃度が0.55と改善された発色像が得られた。

実施例4

・チオ・2-フェノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウムの有する波長1.06 μmの吸収を利用して、出力0.8 WのYAGレーザーで記録（記録紙面上のビーム径：150 μm、線密度：10 line/mm、走査速度：2 m/sec）したところ、鮮明な赤色発色像が得られた。次いで、硫酸亜鉛の有する波長1.06 μmの吸収を利用して、出力0.8 Wの波長可変型炭酸ガスレーザーで記録（記録紙面上のビーム径：150 μm、線密度：10 line/mm、走査速度：2/sec）したところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および(b)は、それぞれ硫酸亜鉛および硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一部（8～12 μm）を表す。

特許出願人 神崎製紙株式会社

特開昭59-89192(7)

実施例1の分散液(A)において、硫酸亜鉛粉末の代りに硫酸粒子状タルク（商品名ミストロンペーパー）を用いた以外は実施例1と同様にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記録紙を用い、硫酸粒子状タルクの有する波長9.6 μmの吸収および硫酸バリウムの有する波長9.2 μmの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザーで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった青色発色像および赤色発色像が得られた。

実施例5

実施例1の分散液(A)において、3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリドの代りに3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランを、また分散液(C)において硫酸バリウムの代りにビス（1-チオ-2-フェノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウムをそれぞれ使用した以外は実施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙を得た。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、ビス（1

